

Теплофизика и теоретическая теплотехника

Абдуллаев А.А., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук

**ВЛИЯНИЕ СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ
НА ТЕПЛОЁМКОСТЬ ЖИДКОЙ ВОДЫ**

Исследовано влияние сетки водородных связей на теплоёмкость воды.

Ключевые слова: сетка водородных связей, теплоёмкость.

**EFFECT OF HYDROGEN BONDS ON THE HEAT CAPACITY
OF THE GRID OF LIQUID WATER**

Influence on the heat capacity of grid hydrogen bonds water .

Key words: grid hydrogen bonds, the heat.

В данной работе влияние структурных особенностей воды на ее теплоемкость учитывается на основе определения основных составляющих динамики непрерывной сетки водородных связей (Н-связей).

Формирование Н-связи между молекулами начинается с проявления донорно-акцепторных свойств молекул воды [1].

Напомним, что молекула H_2O является двойным симметричным донором и акцептором протонов. Это свойство H_2O обусловлено способностью атома кислорода при соответствующих условиях захватывать до двух протонов.

Протонные вакансии молекул H_2O являются важным структурным элементом формирования сетки Н-связей.

Другим фактором формирования сетки является взаимодействие Н-связей между собой [1], которое по данным опыта преимущественно происходит в плоскости их расположения, т.е. как и сетка Н-связей имеет плоскую структуру.

Для конкретизации взаимодействия Н-связей должна быть выбрана модель описания сетки Н-связей.

В работах [2, 3] показано, что в колебательном спектре молекул H_2O Н-связь может быть определена как спаренная пара атомов разных молекул с помощью использования резонансного взаимодействия.

По результатам указанных работ безразмерный параметр α резонансного взаимодействия атомов разных молекул определяет основные характеристики Н-связей и их сетки.

Рассмотрим вначале структуру Н-связи. При наличии Н-связи основания связанных молекул можно рассматривать как молекулярную матрицу с протонными вакансиями, которые могут насыщаться по мере роста параметра α резонансного взаимодействия, зависящего от температуры и других внешних воздействий.

Возможные связи, возникающие за счет молекулярной матрицы, можно представить в виде: $n_s \cdot \alpha^2$, где α^2 определяет взаимодействие в молекулярной матрице, а n_s среднее число протонных вакансий.

Уменьшение числа степеней свободы молекул за счет образования отдельной Н-связи определяется величиной: $\alpha(1-\alpha)$, а за счет их парного взаимодействия между собой выражением: $-\alpha(2\alpha-1)$.

В итоге суммарное уменьшение числа степеней свободы четырех молекул (двух Н-связей) определяется равенством:

$$J(T) = \frac{1}{2} \left(\frac{3T_o T + (n_e - 1)T^2}{(T + T_o)^2} \right) \quad (1)$$

Где использована известная зависимость [3]:

$$\alpha_T = \frac{T}{T + T_o} \quad (2)$$

Исследуя на экстремум функцию $J(T)$, легко показать, что при $T=T_c=30^\circ\text{C}$ она имеет максимум. В точке максимума среднее число протонных вакансий принимает значение: $n_e = 1,67$.

Отметим, что при определении максимума $J_c(T)$ параметр n_e предполагается постоянным ввиду слабости его зависимости от T .

Рассмотрим теперь влияние параметров J_c, n_e на теплоемкость воды C_e .

Во взаимодействии Н-связей между собой принимают участие четыре атома, по одному от четырех молекул H_2O . Атом молекулы H_2O на плоскости может иметь две колебательные и одну вращательную степени свободы. Кроме того нужно иметь ввиду, что в условиях формирования сетка Н-связей (вблизи 30°C) доля водородно-связанных молекул составляет примерно 25% [3].

Перечисленные выше факторы однозначно определяют следующий вид зависимости теплоемкости от параметров сетки Н-связей:

$$C_e = (9 - J_e)R, \quad (3)$$

здесь необходимо только уточнить зависимость параметра n_e от температуры. В этой связи отметим, что уменьшение параметра n_e происходит только в результате образования Н-связей за счет резонансного взаимодействия атомов разных молекул. Поэтому температурная зависимость параметра n_e определяется равенством:

$$n_e(T) - 1 = 0,67 - \frac{\alpha(T) - \alpha(T = 30)}{\alpha(T) + \alpha(T = 30)} = 0,67 - \frac{0,36T - 10,624}{1,64T + 10,624} \frac{^\circ\text{C}}{^\circ\text{C}} \quad (4)$$

Результаты расчета влияния сетки водородных связей на теплоемкость воды приведены в таблице.

Из таблицы видно, теплоемкость содержит известные аномалии, а именно падение C_e с ростом T и минимум C_e при температуре $T=30^\circ\text{C}$.

Влияния сетки водородных связей на теплоемкость воды

$T, ^\circ C$	$n_s - 1$	$J_c(T)$	C_v, R
5	1,138	0,297	8,703
10	0,929	0,417	8,583
30	0,670	0,482	8,518
40	0,621	0,466	8,534
50	0,591	0,446	8,554
65	0,564	0,421	8,579

R – газовая постоянная.

Такое поведение $C_v(T)$ обусловлено наличием Н-связей и их сетки. При $\alpha_T < 0,64$ Н-связи отталкиваются, а при $\alpha > 0,64$ притягиваются и создают непрерывную сетку, вклад в которой в C_v составляет 5,5%.

Отметим, что сетка Н-связей обуславливает и другие аномалии воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цундель Г.Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972.
2. Абдуллаев А.А. Расчет динамики аномалий жидкой воды // Естественные и технические науки. М. 2011. № 6. С. 59–61.
3. Омаров М.А., Абдуллаев А.А. Структура жидкой воды и водоподготовка для заводнения пористых нефте-и водоносных сред. Махачкала. 2003.